

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-249985  
 (43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl. B32B 9/00  
 B01J 19/00  
 C09K 3/00  
 C23C 22/00  
 C23C 26/00  
 G02B 1/10  
 // C09D103/02  
 C09D129/04  
 C09D133/02  
 C09D177/04  
 H03H 3/02

(21)Application number : 09-056654 (71)Applicant : TOKUYAMA CORP  
 (22)Date of filing : 11.03.1997 (72)Inventor : KUNITAKE TOYOKI  
 ICHINOSE IZUMI  
 KAWAKAMI TAKASHI

## (54) MANUFACTURE OF ORGANIC/METAL OXIDE COMPOSITE THIN FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively form an organic/metal oxide composite thin film having an extremely thin metal oxide thin film and an organic compound thin film with satisfactory thickness accuracy.

SOLUTION: Metal compound having a group capable of generating hydroxyl group by condensation reacting solid hydroxyl group or carboxyl group and hydrolysis is brought into contact with a solid surface having a hydroxyl group or carboxyl group, and the metal compound is chemically adsorbed. Then, after excess metal compound is removed, the metal compound existing on the solid surface is hydrolyzed to form a metal oxide thin film. Further, organic compound capable of chemically adsorbing to the metal oxide thin film surface is brought into contact with the surface of the formed oxide thin film, and excess organic compound is removed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3658486

[Date of registration] 18.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-249985

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 9/00  
B 0 1 J 19/00  
C 0 9 K 3/00  
C 2 3 C 22/00  
26/00

B 3 2 B 9/00 A  
B 0 1 J 19/00 K  
C 0 9 K 3/00 C  
C 2 3 C 22/00 Z  
26/00 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-56654

(22)出願日 平成9年(1997)3月11日

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 国武 豊喜

福岡県粕屋郡志免町桜丘1-19-3

(72)発明者 一ノ瀬 泉

福岡県福岡市東区箱崎5-4-12-701

(72)発明者 川上 剛史

福岡県福岡市博多区吉塚2-3-24-401

(54)【発明の名称】 有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】極めて薄い金属酸化物薄膜と有機化合物薄膜とからなる有機／金属酸化物複合薄膜を、厚み精度良く、且つ確実に形成し得る製造方法を提供する。

【解決手段】水酸基またはカルボキシル基を有する固体表面に、該固体の水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を接触させることにより該金属化合物を化学吸着させ、次いで、過剰の金属化合物を除去した後、上記固体表面に存在する金属化合物を加水分解して金属酸化物薄膜を形成させ、さらに、形成された金属酸化物薄膜の表面に、該金属酸化物薄膜表面に化学吸着し得る有機化合物を接触させ、過剰の有機化合物を除去する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸基またはカルボキシル基を有する固体表面に、該固体の水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を接触させることにより該金属化合物を化学吸着させ、次いで、過剰の金属化合物を除去した後、上記固体表面に存在する金属化合物を加水分解して金属酸化物薄膜を形成させ、さらに、必要に応じて形成された金属酸化物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を1回以上施した後、表面層を構成する金属酸化物薄膜の表面に、該金属酸化物薄膜表面に化学吸着し得る有機化合物を接触させ、過剰の有機化合物を除去することで有機化合物薄膜を形成させることを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法。

【請求項2】請求項1の有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法を、有機化合物として、形成される有機化合物薄膜表面に水酸基またはカルボキシル基が存在し得るものを用いて実施し、それにより形成された有機化合物薄膜表面上に、請求項1における金属酸化物薄膜を形成させる操作を少なくとも1回以上施すことを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法。

【請求項3】請求項2において形成された有機／金属酸化物複合薄膜の表面層を構成する金属酸化物薄膜の表面上に、さらに請求項2における有機化合物薄膜を形成させる操作と金属酸化物薄膜を形成させる操作を少なくとも1回以上施す操作とを交互に繰り返して施し、有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成することを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法。

【請求項4】金属酸化物薄膜と有機化合物薄膜とが各々一層ずつ交互に形成されるように実施することを特徴とする請求項3記載の有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法。

【請求項5】逐次形成される有機／金属酸化物複合薄膜において、金属酸化物薄膜または有機化合物薄膜の少なくとも1層を他層の金属酸化物層または有機化合物薄膜と異なる金属化合物または有機化合物によって形成することを特徴とする請求項3記載の有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体表面に有機／金属酸化物複合薄膜を、製造するための新規な方法に関する。詳しくは、極めて薄い有機／金属酸化物複合薄膜を、厚み精度良く、且つ確実に形成し得る有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法である。

## 【0002】

【従来の技術】有機化合物と金属酸化物から構成される複合材料には、それぞれの材料にはない力学的、物理的、化学的特性が期待でき、その開発が様々な分野で強く要求されている。実際、高分子化合物と金属酸化物か

らなる複合材料は、高分子の強靭さと酸化物の剛直さを合わせた力学的特性を有することから、今日の重要な構造材料の一つとして位置づけられている。また、高分子と金属酸化物の複合材料は、弹性や耐摩耗性、化学的安定性に優れており、将来のタイヤやシールド材として期待されている。有機分子を含有した金属酸化物は、汎用材料の着色から新規な光学素子に至るまで広範囲の応用が模索されている。さらに分子、原子レベルで混合した複合材料は、これまでには無い全く新しい特性を示す物質群となり得る。

【0003】このような複合材料の特性は、薄膜となって初めて実用的な意味を持つものが多い。たとえば、今日の半導体産業では、電子デバイスの一層の高集積化が重要な技術目標となっているが、このためには、ナノレベルで膜厚制御された安定な絶縁薄膜が必要不可欠である。また、ハードディスク等の機械的摩擦を生じる精密電子機器においては、適度な柔らかさと耐摩耗性という一見相反する特性を有する薄膜が必要とされる。

【0004】また、今後実用化が期待されているオプトエレクトロニクス分野においては、反射効率のよい薄膜コーティング技術が模索されており、ナノレベルで精密かつ均一な積層型薄膜製造プロセスの開発が重要な技術課題となっている。特に光ファイバーや光導波路の製造においては、微細かつ複雑な形状の基盤への薄膜コーティング技術の確立が急務とされている。色素などの分極率が大きい有機分子が規則配向した複合薄膜は、SHG素子を製造する上での大きなターゲットとなっている。

【0005】更に、種々の化学物質の分離膜や海水脱塩に使用される逆浸透膜等においては、表面の超薄層の構造がその性能に大きな影響を及ぼすことが知られている。この場合、薄膜構造の分子・原子的な構造制御を如何に実現するかが重要な課題となっている。

【0006】金属酸化物薄膜と有機化合物とから形成される有機／金属酸化物複合薄膜には、構造材料あるいは汎用製品の物理、化学的特性を改質する手段としても、多くの注目を集めている。透明性が必要なプラスチック製品への薄膜コーティングによる熱的、化学的、力学的安定性の付与は、眼鏡から自動車のフロントガラスに至るまで高分子材料の広範囲な適用を可能にするものと考えられている。もちろん、これらを社会的に広く普及させるためには、安価な薄膜製造プロセスの開発が重要なブレークスルーと考えられている。

【0007】複合材料中の金属酸化物が量子サイズ領域（数ナノメートル以下）まで薄膜化された場合、物質本来のエネルギー状態が離散的になり、高効率なエネルギー変換や電気化学反応の実現が可能となる。

【0008】これらの多くの技術分野において、複合薄膜の製造プロセスに共通する必要条件は、組成や構造がナノレベルで制御された薄膜をより安価にかつ温和な条件下で製造することである。同時に、求められる力学

的、光学的、化学的、熱的、電子的特性を任意に設計することが可能な薄膜製造プロセスであることが必要とされている。

【0009】従来、有機／金属酸化物複合薄膜を製造する方法としては、以下のような手法が知られている。例えば、ゾルゲル法では、金属アルコキシドと有機分子の混合溶液に必要に応じて水や有機溶媒を添加し、この溶液をディップあるいはスピンドルティングすることで、数 $\mu$ mの厚みの薄膜が得られる。しかしながら、この場合、ゲルコーティング膜の膜厚が、ゾル溶液の粘度や密度等の流体力学的な物理量によって決定されるため、0.1 $\mu$ m以下の均一な薄膜を作成することが非常に困難である。

【0010】粘土鉱物やヘテロ、イソポリイオンを、これらと反対の電荷を有する有機高分子電解質と交互に吸着させることで、固体基板上に有機／金属酸化物複合フィルムを作製することが可能である。この方法では、吸着順序や吸着回数を選択することで、薄膜構造の自在な制御が可能である。しかしながら、使用できる有機高分子電解質や無機イオンに限りがあり、現時点では、広く一般的な方法となり得ていない。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上のとおり、ナノレベルで薄厚や組成を制御することが可能な、実用的な有機／金属酸化物複合薄膜の製造プロセスは、現時点では見あたらない。従来の薄膜製造プロセスの問題点を考慮すると新しい薄膜製造プロセスに必要とされる条件は、一般性のある前駆体から、ナノレベルの精密さで薄膜を生産性よく製造することであり、さらに、様々な薄膜特性の要求に隨時対応できるよう、その製造プロセス自身が薄膜構造を設計可能な製造プロセスであることである。

【0012】そこで、本発明は、簡便な操作で汎用性があり、精密かつ構造設計が可能で高強度の有機／金属酸化物複合薄膜の製造プロセスを提供することを目的としている。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、金属アルコキシド化合物を水酸基あるいはカルボキシル基を有する固体表面に過剰量接触させて化学吸着せしめ、該固体表面に物理的に吸着する過剰の金属アルコキシド化合物を除去した後、該固体表面に存在する金属アルコキシド化合物を加水分解し、次いで、該固体表面と化学吸着し得る有機化合物を接触させることにより有機化合物を化学吸着させ、過剰の有機化合物を除去することにより、形成される有機／金属酸化物複合薄膜の厚みが、金属アルコキシド化合物と有機化合物の吸着飽和によって規制されているため、一定厚みの有機／金属酸化物複合薄膜が形成されること、また、かかる操作を繰り返すことによ

り、該有機／金属酸化物複合薄膜を厚み精度良く逐次形成可能であること、更に、上記有機／金属酸化物複合薄膜の逐次形成において、使用する金属化合物について金属の種類を変えることにより、ハイブリッドな有機／金属酸化物複合薄膜を形成し得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、水酸基またはカルボキシル基を有する固体表面に、該固体の水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を接触させることにより該金属化合物を化学吸着させ、次いで、過剰の金属化合物を除去した後、上記固体表面に存在する金属化合物を加水分解して金属酸化物薄膜を形成させ、さらに、必要に応じて形成された金属酸化物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を1回以上施した後、表面層を構成する金属酸化物薄膜の表面上に、該金属酸化物薄膜表面に化学吸着し得る有機化合物を接触させ、過剰の有機化合物を除去することで有機化合物薄膜を形成させることを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法である。

【0015】また、本発明は、上記方法による有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法において、有機化合物として、形成される有機化合物薄膜表面に水酸基またはカルボキシル基が存在し得るもの用いて実施し、それにより形成された有機化合物薄膜表面上に、上記方法における金属酸化物薄膜を形成させる操作を少なくとも1回以上施すことを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法を提供する。

【0016】さらに、本発明は、上記方法において形成された有機／金属酸化物複合薄膜の表面層を構成する金属酸化物薄膜の表面上に、さらに上記方法における有機化合物薄膜を形成させる操作と金属酸化物薄膜を形成させる操作を少なくとも1回以上施す操作とを交互に繰り返して施し、有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成することを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法も提供する。

【0017】さらに、本発明は、上記有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成させる方法において、金属酸化物薄膜と有機化合物薄膜とが各々一層ずつ交互に形成されるように実施することを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法も提供する。

【0018】そしてさらに、本発明は、前記方法での逐次形成される有機／金属酸化物複合薄膜において、金属酸化物薄膜または有機化合物薄膜の少なくとも1層を他層の金属酸化物層または有機化合物薄膜と異なる金属化合物または有機化合物によって形成することを特徴とする有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法も提供する。

【0019】本発明の方法においては、以上の操作により、固体表面に数ナノメートルの範囲で膜厚が制御された有機／金属酸化物複合薄膜を形成することができる。

このような薄膜が形成されるのは、以下のような原理に基づくものと推定される。

【0020】即ち、先ず、表面に水酸基またはカルボキシル基を有する固体を、アルコキシル基を有する金属化合物、金属アルコキシドゲルの微粒子、固体表面の水酸基と化学吸着可能な金属錯体等の金属化合物の溶液に浸漬させると、該金属化合物が固体表面と結合して強く吸着される。その際、金属化合物は、固体表面と化学吸着するのみならず、弱い物理吸着種として過剰に吸着する。これを適当な時間および温度で洗浄すると、弱い物理吸着種のみが洗浄され、固体表面には化学吸着した金属化合物の一分子の厚みの薄膜が形成される。次に、この固体を適当な温度の水の中に適当な時間浸漬する、あるいは水蒸気を含んだ空気中に曝すと、表面に吸着した金属化合物の分子が加水分解し、互いに縮合することで酸化物の薄膜が形成され、同時に、その表面には新たな水酸基が形成される。尚、加水分解と同時に金属化合物の金属原子が空気酸化され金属酸化物を形成する反応も同時に起こる場合もある。

【0021】<sup>20</sup> そうして、このようにして形成された金属酸化物薄膜に、該薄膜表面に化学吸着し得る官能基を有する有機化合物の溶液を浸漬させると、該有機化合物が金属酸化物薄膜表面と結合して強く吸着される。これを適当な時間および温度で洗浄すると、弱い物理吸着種のみが洗浄され、金属酸化物表面には化学吸着した有機化合物の一分子の厚みの薄膜が形成される。また、上記薄膜形成を、水酸基やカルボキシル基を複数有する有機化合物等を用いて実施した場合には、形成される上記有機化合物薄膜の表面に、水酸基やカルボキシル基を存在させることができる。こうした場合には、再度、この有機化合物薄膜表面の水酸基やカルボキシル基を利用して、その上に前記金属酸化物薄膜を形成させることができる。

【0022】<sup>30</sup> このような操作を繰り返すことにより、本発明では、有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成させることができる。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】本発明において、金属酸化物薄膜を形成させる固体は、表面に水酸基やカルボキシル基を有するものであれば特に制限されない。例えば、表面にこれらの基を有する、有機物、無機物、金属等の様々な固体に適用することができる。具体的には、ガラス、酸化チタン、シリカゲル等の無機物よりなる固体、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、セルロース、フェノール樹脂等の有機物よりなる固体、表面が酸化され易い特性を有する鉄、アルミニウム、シリコン等の金属が代表的である。

【0024】また、表面に水酸基を持たない固体、例えば、硫化カドミウム、ポリアニリン、金等に本発明を適用する場合には、該固体表面には、水酸基またはカルボ

キシル基を導入する方法が推奨される。水酸基の導入は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金の表面には、メルカプトエタノールなどの吸着により、水酸基を導入することができる。

【0025】<sup>10</sup> 上記固体表面に存在させる水酸基またはカルボキシル基の量は、形成される金属酸化物薄膜の密度に影響を及ぼすため、良好な金属薄膜を形成しようとする場合、一般には、 $5.0 \times 10^{13} \sim 5.0 \times 10^{14}$  当量／ $\text{cm}^2$ 、好ましくは、 $1.0 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{14}$  当量／ $\text{cm}^2$  の範囲が適当である。

【0026】また、固体の形状、表面状態は、特に制限されない。即ち、本発明の方法は、固体表面に金属化合物を接触させることにより、化学吸着せしめることによるため、該表面は平滑である必要がなく、材質や形状にも様々なものを選択できる。

【0027】また、本発明が適用可能な固体の形状、大きさは、繊維状、ビーズ状、粉末状、薄片状、などの様々な形態の固体表面、あるいはチューブの内壁やフィルターや多孔質物質の内部表面から壁等の面積のものまで多様である。

【0028】<sup>20</sup> 本発明において、金属化合物は、固体表面の水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する公知の化合物が特に制限なく使用される。代表的な金属化合物を例示すれば、チタンブトキシド ( $\text{Ti}(0-n\text{Bu})_4$ )、ジルコニウムプロポキシド ( $\text{Zr}(0-n\text{Pr})_4$ )、アルミニウムブトキシド ( $\text{Al}(0-n\text{Bu})_3$ )、ニオブブトキシド ( $\text{Nb}(0-n\text{Bu})_5$ ) 等の金属アルコキシド化合物；メチルトリメトキシシラン ( $\text{MeSi}(0-\text{Me})_3$ )、ジエチルジエトキシシラン ( $\text{Et}_2\text{Si}(0-\text{Et})_2$ ) 等、2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；アセチルアセトン等の配位子を有し2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド； $\text{BaTi}(0\text{R})_x$ などのダブルアルコキシド化合物；などの金属アルコキシド類が挙げられる。

【0029】<sup>30</sup> また、本発明では、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシドに少量の水を添加し、部分的に加水分解、縮合させて得られるアルコキシドゲルの微粒子、チタンブトキシドテトラマー ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{O}]_4\text{C}_4\text{H}_9$ ) 等、複数個あるいは複数種の金属元素を有する二核或いはクラスター型のアルコキシド化合物、酸素原子を介して一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づく高分子などを使用することも可能である。

【0030】<sup>40</sup> さらに、本発明では、固体表面の水酸基と化学吸着し、加水分解等によって表面に新たな水酸基を生じるような金属錯体をも、前記金属化合物として使用することが可能である。上記金属錯体としては、具体的には、塩化コバルト ( $\text{CoCl}_2$ ) 等の金属ハロゲン化物、チタニウムオキソアセチルアセテート ( $\text{TiO}(\text{acac})_2$ )、ペントカルボニル鉄 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) 等の金属カルボニル化合物、ならびにこれらの多核クラスターも使用

することができる。

【0031】本発明の金属化合物は、必要に応じて、二種以上を組み合わせて使用することにより、固体表面に複合酸化物薄膜を形成することも可能である。

【0032】本発明において、金属化合物と固体との接触は、該金属化合物を飽和吸着量で該固体表面に吸着させる接触方法が特に制限なく採用される。一般には、金属化合物を有機溶媒に溶解させた溶液に、固体を浸漬するか、該溶液をスピンドル等の方法により固体表面に塗布する方法が好適である。上記溶媒は、特に制限されない。例えば、金属アルコキシド類の場合、一般に、メタノール、エタノール、プロパンノール、トルエン、四塩化炭素、ベンゼン等を単独で或いはこれらを混合して使用することができる。

【0033】また、上記溶液中の金属化合物の濃度は、10～100mM程度が好適である。

【0034】更に、接触時間及び温度は、用いる金属化合物の吸着活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、3～20分の時間で、室温～50℃の範囲内で決定すればよい。

【0035】更にまた、上記化学吸着の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0036】上記操作により、固体表面には、その表面の水酸基またはカルボキシル基に対して、飽和吸着量の金属化合物と物理吸着による過剰の金属化合物とが存在する。

【0037】本発明において、重要な要件は、上記過剰に吸着する金属化合物を除去することにある。即ち、過剰に存在する金属化合物を除去することにより、固体表面に化学吸着する金属化合物の層により金属酸化物薄膜が形成されるため、該金属化合物の存在量に基づいて、極めて精度良く、且つ高い再現性で金属酸化物薄膜を形成することができる。

【0038】上記過剰の金属化合物の除去方法は、該金属化合物を選択的に除去する方法であれば特に制限されない。例えば、前記有機溶媒により洗浄する方法が好適である。洗浄は、該有機溶媒に、浸漬洗浄する方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適に採用される。また、洗浄温度は、前記接触操作における温度が好適に採用される。

【0039】本発明において、上記の過剰の金属化合物の洗浄後、加水分解を行う。かかる加水分解により、該金属化合物が縮合し、金属酸化物薄膜が形成される。

【0040】上記加水分解は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金属化合物を吸着させた固体を水に浸漬する操作が最も一般的である。該水としては、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するためには、イオン交換水が好適である。また、加水分解において、酸や塩基などの触媒を用いることにより、

これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0041】ただし、金属化合物のうち、水との反応性が高いものは、空気中の水蒸気と反応することで、加水分解を行うこともできる。

【0042】加水分解後、必要により、窒素ガス等の乾燥用ガスにより表面を乾燥させて本発明の金属酸化物薄膜が得られる。

【0043】本発明において、形成される金属酸化物薄膜の膜厚の調整は、以上の一連の操作を1回以上繰り返して施すことにより、ナノメーターレベルで行うことが可能である。

【0044】即ち、金属酸化物薄膜の膜厚の調整は、加水分解によって形成された金属酸化物薄膜に存在する水酸基を利用して、金属化合物との接触による化学吸着、過剰の金属化合物の除去、及び加水分解の操作を1回以上繰り返して行うことによって達成される。

【0045】次に、本発明では、以上の操作により形成された金属酸化物薄膜の表面に、該薄膜表面と化学吸着し得る有機化合物を接触させる。上記化学吸着は、配位結合や共有結合等の化学結合に基づくものであり、それにより有機化合物は、前記した過剰の金属化合物の除去方法と同様の操作に供しても金属酸化物薄膜から除去されずに強固に吸着する。こうした化学吸着は、特に制限されるものではなく、例えば水酸基やカルボキシル基等の酸素原子が金属酸化物の金属原子に配位結合することにより生じる吸着や金属酸化物薄膜に存在する水酸基と縮合反応して生じる吸着などが挙げらる。また、本発明において使用可能な有機化合物を限定するものではないが、吸着がより強固に生じる観点からは、複数個の水酸基またはカルボキシル基を有し、また、室温下(25℃)において固体の性状にあるものが好ましい。従つて、有機化合物としては、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸、ポリグルタミン酸等の水酸基やカルボキシル基を有する高分子化合物；デンプン、グリコゲン等の多糖類；グルコース、マンノースなどの二糖類、单糖類などが好ましく使用される。

【0046】本発明において、上記有機化合物と金属酸化物薄膜との接触は、前記した金属化合物と固体との接触方法と同様の方法が制限なく採用できる。一般には、有機化合物を水またはエタノール等の極性溶媒に溶解させた溶液に、固体を浸漬する方法が好適である。また、上記溶液中の有機化合物の濃度は、1～10mg/ml程度が好適である。さらに、接触時間及び温度は、一般には、5～20分の時間で、室温～50℃の範囲内で決定すればよい。

【0047】そして、本発明では、前記した金属化合物の接触の場合と同様に過剰の有機化合物を除去する。それにより、金属酸化物薄膜表面に化学吸着する有機化合物の層により有機化合物薄膜が形成される。これは、該

有機化合物の存在量に基づいて、極めて精度良く、且つ高い再現性で有機化合物薄膜を形成することができる。その際の有機化合物の除去方法は、前記した金属化合物の除去方法と同様の方法が制限なく採用できる。特に前記した有機化合物の溶媒により洗浄する方法が好適である。また、洗浄温度は、前記接触操作における温度が好適に採用される。

【0048】以上により、金属酸化物薄膜と有機化合物薄膜とが積層された有機／金属酸化物複合薄膜を固体表面に形成させることができる。ここで、有機化合物として前記例示した化合物のような水酸基やカルボキシル基を複数有するものなどを使用した場合、かかる有機化合物薄膜を形成した後においても、この薄膜表面に、依然水酸基やカルボキシル基を存在させることができる。従って、こうした場合、本発明では、かかる有機化合物薄膜表面の水酸基やカルボキシル基を利用して、さらに前記と同様な操作により、その表面に金属酸化物薄膜を形成させることができる。そして、さらに、その表面上に、有機化合物薄膜を形成させることも可能であり、このような操作を繰り返すことにより、種々の種類や厚みの金属酸化物薄膜と有機化合物薄膜からなる多層構造の有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成させることができる。特に、金属酸化物薄膜と有機化合物薄膜とが各々一層ずつ交互に形成されるように実施することにより、得られる複合薄膜は、強度が極めて優れたものになり好ましい。

【0049】このような工程の繰り返しにより、本発明では、数ナノメートルから数十ナノメートルの複合薄膜を精度良く形成できる。ここで、金属酸化物薄膜の形成にチタンブトキシドなどの一個の金属原子を有する金属アルコキシドを用いた場合、吸着条件により、数オングストロームの厚みの薄膜を逐次積層化することができる。この場合、1サイクルあたりの膜厚の増加は金属アルコキシドの一分子層の吸着に対応している。一方、アルコキシドゲルの微粒子などを用いると、1サイクルあたり、60ナノメートル程度の厚みの薄膜を積層化することもできる。一方、有機高分子化合物としてポリアクリル酸を用いた場合、吸着条件により、数オングストロームの厚みの薄膜を形成することができる。本発明では、上記金属酸化物薄膜層と有機化合物薄膜層の逐次積層の程度により、上記厚みの精度の薄膜を適宜製造することができる。

【0050】また、その際、使用する金属化合物や有機化合物の種類を変えることにより、ハイブリッドな層構成で、複合薄膜の積層体を得ることが可能である。

【0051】このようにして製造された有機／金属酸化物薄膜の主な特徴ならびに産業上の用途は、次の通りである。

【0052】本発明は、ナノメートル領域の有機／金属酸化物複合薄膜を極めて均一に製造することができるた

め、次世代の高集積化デバイスをになう重要な基盤技術となる。具体的には、エレクトロニクス分野での高精度の絶縁薄膜の製造技術、オプトエレクトロニクス分野での効率よい反射コート膜の製造技術として利用することができ、微小磁気記憶素子等の製造にも応用されることが期待できる。

【0053】本発明は、温和な条件下かつ簡単な操作で、あらゆる形状の表面や大面積の基板に有機／金属酸化物複合薄膜を製造することができ、また生産性が高いため、汎用製品のコーティング技術として広く普及することが期待できる。具体的には、様々なプラスチック製品の表面保護膜、医療や食品関連製品の抗菌コート、衣服や電気製品の静電気防止膜、複雑な形状を持つ機器の酸化防止膜、構造材料への科学的、力学的安定性の付与などに用いることができる。

【0054】本発明の方法は、固体を金属化合物と有機化合物に接触させるという、極めて簡便な手法で短時間に有機／金属酸化物複合薄膜が製造されるため、特別な設備を必要とせず、高い生産性が期待できる。

【0055】また、本発明の方法は、固体表面での飽和吸着に基づいており、金属化合物や有機化合物の濃度、洗浄、加水分解での温度、時間等を厳密に設定しなくても十分に精密な有機／金属酸化物薄膜を製造することができる。

【0056】また、本発明の方法は、ナノメートルの精度で多様な有機／金属酸化物複合薄膜を積層化することができるので、それ自身、新しい、電気、電子的特性、磁気的特性、光機能特性を設計することができる。具体的には、半導体超格子材料の製造、高効率な光化学反応や電気化学反応の設計に用いることができる。また、本発明は、有機／金属酸化物複合薄膜の製造コストが他の手法と比較して著しく低いため、太陽電池等の光エネルギー変換システム等の実用的な基盤技術となり得る。

【0057】また、本発明の方法によれば、ビーズや微粒子表面に有機／金属酸化物複合薄膜を作成することができるため、これらの力学的、物理化学的な特性を大きく変化させることが可能となる。また、多孔質物質や中空糸の内部表面に有機／金属酸化物複合薄膜を製造することで、これらの力学的、物理化学的安定性を著しく向上することができる。

【0058】更に、本発明の方法によれば、有機／金属酸化物複合薄膜の組成や積層構造を設計できるため、様々な物質の分離膜や逆浸透膜の製造に用いることができる。また、2種類以上の金属化合物の積層比率を段階的に変化させることで、様々な傾斜機能材料を製造することが可能となる。また、従来から多数提案されている有機化合物の逐次吸着法と組み合わせることで、様々なタイプの有機・無機複合超薄膜の設計も可能になり、新しい光、電子、化学的機能を有する超薄膜を製造することができる。

## 【0059】

【発明の効果】以上、詳しく述べたように、この発明においては、ナノメートル領域の均一な酸化物薄膜と有機化合物薄膜とからなる複合薄膜を、温かく条件化かつ簡単な操作で、あらゆる形状の表面や大面積の基板上に製造することができる。また、本発明は、多様な積層構造を有する高強度の有機／金属酸化物複合薄膜を製造でき、その生産性も極めて高い。これらの他に類のない特長を有する本発明の方法は、次世代の高集積化デバイスをいう重要な基盤技術として、汎用製品の様々なコーティング技術として、新しい電気、電子的特性、磁気的特性、光機能特性を有する薄膜材料を製造する手段として、固体表面の物理化学的特性を改質する手段として、高効率の触媒システムを構築する手段として、様々な分離機能膜を設計、製造する手段として、様々なタイプの有機・無機複合超薄膜材料を設計、製造する手段として、各種の分野に応用されることが期待できる。

## 【0060】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳しく述べるが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

## 【0061】実施例1

本発明の方法によって、酸化物薄膜が逐次、一定量で積層化されていることを示すために、水晶発振子上への酸化物薄膜の作成を行った。水晶発振子はマイクロバランスとして知られ、振動数変化よりその表面上に形成された薄膜の重さを  $10^{-9}$  g の精度で測定できるデバイスである。

【0062】水晶発振子は、金電極で被覆したものを 10 mM のメルカプトエタノールのエタノール溶液に 12 時間浸漬し、表面に水酸基を導入した後、エタノールで洗浄後、窒素ガスを吹き付けて十分に乾燥させたものを用いた。

【0063】実施例1として、トルエンとエタノールの 1 : 1 混合溶媒に溶かした 100 mM のチタンブトキシド ( $Ti(O-nBu)_4$ ) の溶液に、上記方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を 30 °C で 3 分間浸漬させ、次いで、30 °C のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄後、30 °C のイオン交換水に 1 分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、エタノールに溶かした 1.0 mg / ml のポリアクリル酸溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を 30 °C で 10 分間浸漬させ、さらに 30 °C のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。

【0064】表1には、実施例1の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化 ( $\Delta$

F) を示した。

## 【0065】

## 【表1】

表1

	- $\Delta F$ (Hz)
0	0
Ti	61
PAA	124
Ti	202
PAA	247
Ti	329
PAA	363
Ti	448
PAA	514
Ti	612
PAA	680
Ti	750
PAA	811
Ti	912
PAA	1000
Ti	1079
PAA	1143
Ti	1216
PAA	1284
Ti	1384
PAA	1455

【0066】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図1に示した。図1に示されるように、水晶発振子の振動数は、積層化サイクル数に比例して減少していく。この結果は、本発明の方法によって、水晶発振子の電極表面に一定重量の金属酸化物薄膜と有機化合物薄膜とが逐次形成されていることを示している。

【0067】次に、上記で得られた有機／金属酸化物複合薄膜のXPSスペクトルを測定し、その結果から見積もられた表面近傍での元素組成を表2に示した。

## 【0068】

## 【表2】

表2

Ti-PAA 複合薄膜		
元素	Ti	C
元素組成比	1.0	9.7

【0069】炭素と酸素の組成比は、ポリアクリル酸単独の組成比とほぼ一致していた。この結果は、チタン原子の周りの配位原子がポリアクリル酸のカルボキシル基由来の酸素原子に限定されることを示している。また、チタンと炭素の組成比から、複合薄膜中のチタン原子に対して約3倍のアクリル酸ユニットが存在すると考えられた。

【0070】また、この有機／金属酸化物複合薄膜の反

射赤外吸収スペクトルの測定を行った。その結果を図2として示した。1560 cm<sup>-1</sup>、1720 cm<sup>-1</sup>付近の強い吸収は、ポリアクリル酸のそれぞれチタン原子によって配位したカルボキシル基とチタン原子によって配位していないカルボキシル基のC=O伸縮振動に帰属される。これらの結果は、ポリアクリル酸/酸化チタン複合薄膜がチタン原子へのカルボキシル基の配位をとおして形成されていること、また、ポリアクリル酸薄膜中には、配位に関与していないカルボキシル基が存在していることを示している。

【0071】さらに、この有機/金属酸化物複合薄膜の断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、図3の撮影像に示されるように均一且つ一定の厚みの複合薄膜が形成されていた。また、この撮影像から測定された膜厚と水晶発振子とから計算される複合薄膜の密度は、1.8 g/cm<sup>3</sup>であった。この値は、通常の方法でチタンブトキシドから作成された乾燥ゲルの密度(1.66 g/cm<sup>3</sup>)やポリアクリル酸の密度(1.41 g/cm<sup>3</sup>)より大きい。これにより、本発明の方法により製造されたポリアクリル酸/酸化チタン複合薄膜が、それぞれの構成成分よりも緻密な充填構造を有していることが確認された。

【0072】この複合薄膜の密度をもとに、吸着重量(W)と薄膜の形成面積(S)から、各積層化サイクルでの複合薄膜の膜厚の増加量を計算したところ、各積層化サイクルでの複合薄膜の膜厚の増加量は、約2ナノメートルであった。チタンブトキシドの吸着後とポリアクリル酸の吸着後の平均振動数変化は、それぞれ87 Hz、68 Hzであり、1サイクル当たりの膜厚の増加は、それぞれ約1ナノメートルの酸化チタン層とポリアクリル酸層とに分割できた。

【0073】この有機/金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。また、この複合薄膜は、熱水での10分間の煮沸及びpH1.1のアルカリ水溶液中の10分間の浸漬、或いは10分間の超音波洗浄操作(30W、38kHz)を施しても全く剥がれないことが確認された。

#### 【0074】実施例2

トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100 mMのチタンブトキシドの溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を30℃で3分間浸漬させ、次いで、30℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、5mg/mlのポリビニルアルコール水溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を30℃で10分間浸漬させ、さらに30℃のイオン交換水に1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の

表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機/金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。

【0075】表3には、実施例2の有機/金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化(△F)を示した。

【0076】

【表3】

表3

	△F (Hz)
0	0
Ti	42
PVA	134
Ti	219
PVA	352
Ti	432
PVA	557
Ti	689
PVA	829
Ti	910
PVA	1065
Ti	1171
PVA	1336
Ti	1417
PVA	1591
Ti	1672
PVA	1832
Ti	1929
PVA	2104
Ti	2227
PVA	2397

【0077】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図4に示した。

【0078】さらにこの有機/金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

#### 【0079】実施例3

トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100 mMのチタンブトキシドの溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を30℃で3分間浸漬させ、次いで、30℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、1mg/mlのデンプン水溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を40℃で10分間浸漬させ、さらに40℃のイオン交換水に1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機/金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させ

た。

【0080】表4には、実施例3の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化（△F）を示した。

【0081】

【表4】

表4

	-△F (Hz)		-△F (Hz)
0	0	Ti	831
Ti	34	Starch	878
Starch	69	Ti	920
Ti	109	Starch	966
Starch	140	Ti	1027
Ti	190	Starch	1067
Starch	219	Ti	1107
Ti	288	Starch	1148
Starch	324	Ti	1198
Ti	360	Starch	1243
Starch	386	Ti	1281
Ti	427	Starch	1320
Starch	458	Ti	1359
Ti	514	Starch	1399
Starch	553	Ti	1454
Ti	603	Starch	1504
Starch	639	Ti	1554
Ti	689	Starch	1606
Starch	724	Ti	1665
Ti	760	Starch	1718
Starch	800		

【0082】また、これらの実施例の振動数変化をグラフにして図5に示した。

【0083】さらにこの有機／金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

【0084】実施例4

トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100mMのチタンブトキシドの溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を30°Cで3分間浸漬させ、次いで、30°Cのエタノールに1分間浸漬して洗浄後、30°Cのイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、100mMのグルコース水溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を40°Cで10分間浸漬させ、さらに40°Cのイオン交換水に1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾

燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を交互に5回繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。その後、トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした100mMのチタンブトキシド（Ti(0-nBu)<sub>4</sub>）の溶液と100mMのマルトース水溶液とを用い、同様の薄膜形成操作を交互に5回繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜をさらに逐次積層化させた。

【0085】表5には、実施例4の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化（△F）を示した。

【0086】

【表5】

表5

	-△F (Hz)
0	0
Ti	66
Glu	91
Ti	165
Glu	209
Ti	306
Glu	399
Ti	480
Glu	558
Ti	596
Glu	653
Ti	794
Mal	766
Ti	820
Mal	891
Ti	959
Mal	1072
Ti	1143
Mal	1252
Ti	1322
Mal	1454

【0087】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図6に示した。

【0088】さらにこの有機／金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

【0089】以上の実施例1～4での水晶発振子の平均振動数変化を表6に示した。

【0090】

【表6】

表 6

実施例	有機化合物 (濃度)	溶媒 (温度・吸着時間)	平均振動数変化	
			有機化合物	チタン
1	PAA (10 mg/ml)	エタノール (30°C、10分)	67.8 Hz	86.8 Hz
2	PVA (5 mg/ml)	水 (30°C、10分)	148.8 Hz	90.9 Hz
3	デンブン (1 mg/ml)	水 (40°C、10分)	67.8 Hz	71.8 Hz
4	グルコース (100 mM)	水 (40°C、20分)	59.4 Hz	71.2 Hz
	マルトース (100 mM)	水 (40°C、20分)	91.4 Hz	68.8 Hz

## 【0091】実施例5

トルエンと1-ブタノールの2:1混合溶媒に溶かした10 mMのアルミニウムブトキシド ( $Al(O-nBu)_3$ ) の溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を45°Cで10分間浸漬させ、次いで、45°Cのトルエンとエタノールの2:1混合溶媒に1分間浸漬して洗浄し、さらにエタノールによりすすいだ後、45°Cのイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、イオン交換水に溶かした10 mg/mlのポリアクリル酸溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を30°Cで10分間浸漬させ、さらに30°Cのイオン交換水に1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機/金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。

【0092】表7には、実施例5の有機/金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化 ( $\Delta F$ ) を示した。

## 【0093】

【表7】

表 7

	- $\Delta F$ (Hz)
0	0
Al	86
PAA	152
Al	236
PAA	289
Al	457
PAA	522
Al	619
PAA	686
Al	807
PAA	878
Al	997
PAA	1047
Al	1194
PAA	1285
Al	1331
PAA	1398
Al	1531
PAA	1590
Al	1758
PAA	1798

【0094】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図7に示した。

【0095】さらにこの有機/金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

## 【0096】実施例6

1-ブロパノールに溶かした107 mMのジルコニウムプロポキシド ( $Zr(O-nPr)_4$ ) の溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を30°Cで5分間浸漬させ、次いで、30°Cの1-ブロパノールに1分間浸漬して洗浄した後、30°Cのイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、エタノールに溶かした10 mg/mlのポリアクリル酸溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を30°Cで10分間浸漬させ、さらに30°Cのエタノールに1分間浸漬

して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。

【0097】表8には、実施例6の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化（△F）を示した。

【0098】

【表8】

表8

	-△F (Hz)
0	0
Zr	47
PAA	98
Zr	175
PAA	227
Zr	288
PAA	345
Zr	455
PAA	512
Zr	653
PAA	722
Zr	882
PAA	891
Zr	987
PAA	1057
Zr	1186
PAA	1265
Zr	1350
PAA	1433
Zr	1539
PAA	1646
Zr	1749
PAA	1869

【0099】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図8に示した。

【0100】さらにこの有機／金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

【0101】実施例7

1-プロパノールに溶かした107mMのジルコニウムプロポキシド( $Zr(0-nPr)_4$ )の溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を30℃で5分間浸漬させ、次いで、30℃の1-プロパノールに1分間浸漬して洗浄した後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、5mg/m1のポリビニルアルコール水溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を30℃で10分間浸漬させ、さらに30℃のイオン交換水に1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸

化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。

【0102】表9には、実施例7の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化（△F）を示した。

【0103】

【表9】

表9

	-△F (Hz)
0	0
Zr	81
PVA	138
Zr	221
PVA	249
Zr	381
PVA	370
Zr	449
PVA	490
Zr	577
PVA	633
Zr	717
PVA	761
Zr	844
PVA	892
Zr	987
PVA	1063
Zr	1123
PVA	1171
Zr	1250
PVA	1294

【0104】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図9に示した。

【0105】さらにこの有機／金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

【0106】実施例8

1-プロパノールに溶かした100mMのジルコニウムプロポキシド( $Zr(0-nPr)_4$ )の溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を30℃で5分間浸漬させ、次いで、30℃の1-プロパノールに1分間浸漬して洗浄した後、30℃のイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、1mg/m1のデンプン水溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を40℃で10分間浸漬させ、さらに40℃のイオン交換水に1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。

【0107】表10には、実施例8の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化（△F）を示した。

【0108】

【表10】

表10

	-△F (Hz)		-△F (Hz)
0	0	Zr	1376
Zr	34	Starch	1441
Starch	98	Zr	1502
Zr	157	Starch	1560
Starch	222	Zr	1645
Zr	291	Starch	1724
Starch	352	Zr	1812
Zr	419	Starch	1895
Starch	486	Zr	1972
Zr	554	Starch	2027
Starch	618	Zr	2087
Zr	685	Starch	2152
Starch	755	Zr	2242
Zr	817	Starch	2317
Starch	881	Zr	2391
Zr	975	Starch	2464
Starch	1049	Zr	2547
Zr	1186	Starch	2610
Starch	1196	Zr	2711
Zr	1268	Starch	2792
Starch	1838		

【0109】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図10に示した。

【0110】さらにこの有機／金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

【0111】実施例9

トルエンとエタノールの1:1混合溶媒に溶かした10 mMのチタンバリウムダブルアルコキシド(BaTi(0R)x)の溶液に、実施例1と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を30°Cで5分間浸漬させ、次いで、30°Cのエタノールに1分間浸漬して洗浄した後、30°Cのイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、エタノールに溶かした10mg/m1のポリアクリル酸溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された

水晶発振子を30°Cで5分間浸漬させ、さらに30°Cのエタノールに1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。

【0112】表11には、実施例9の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化（△F）を示した。

【0113】

【表11】

表11

	-△F (Hz)
0	0
BaTi	134
PAA	186
BaTi	348
PAA	402
BaTi	585
PAA	630
BaTi	786
PAA	829
BaTi	1003
PAA	1040
BaTi	1198
PAA	1288
BaTi	1426
PAA	1460
BaTi	1641
PAA	1708
BaTi	1878
PAA	1940
BaTi	2041
PAA	2091

【0114】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図11に示した。

【0115】さらにこの有機／金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

【0116】以上の実施例5～9での水晶発振子の平均振動数変化を表12に示した。

【0117】

【表12】

表 1 2

実施例	金属アルコキシド (濃度)	溶媒 (温度・吸着時間)	平均振動数変化
	有機化合物 (濃度)		
5	Al(O-nBu) <sub>3</sub> (10 mM)	トルエン/1-ブタノール = 2/1 (45°C, 10分)	121.5 Hz
	PAA (10 mg/ml)	水 (室温, 10分)	54.7 Hz
6	Zr(O-nPr) <sub>4</sub> (107 mM)	1-ブロボノール (室温, 5分)	96.7 Hz
	PAA (10 mg/ml)	エタノール (室温, 10分)	78.2 Hz
7	Zr(O-nPr) <sub>4</sub> (107 mM)	1-ブロボノール (室温, 5分)	75.7 Hz
	PVA (5 mg/ml)	水 (室温, 10分)	53.7 Hz
8	Zr(O-nPr) <sub>4</sub> (100 mM)	1-ブロボノール (室温, 3分)	71.8 Hz
	デンプン (1 mg/ml)	水 (40°C, 10分)	67.8 Hz
9	BeTi ダブルアルコ キシド (10 mM)	トルエン/エタノール = 1/1 (室温, 5分)	160.7 Hz
	PAA (10 mg/ml)	エタノール (室温, 5分)	48.4 Hz

## 【0118】実施例 10

トルエンとエタノールの 1 : 1 混合溶媒に溶かした 100 mM のチタンブトキシド ( $Ti(O-nBu)_4$ ) の溶液に、実施例 1 と同様の方法により表面に水酸基を導入した水晶発振子を 30°C で 3 分間浸漬させ、次いで、30°C のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄した後、30°C のイオン交換水に 1 分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いで、エタノールに溶かした 10 mg / ml のポリアクリル酸溶液に、上記表面に金属酸化物薄膜が形成された水晶発振子を 30°C で 10 分間浸漬させ、さらに 30°C のエタノールに 1 分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させることにより、該金属酸化物薄膜の表面に有機化合物薄膜を形成させた。以上の薄膜形成操作を交互に 5 回づつ繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜を逐次積層化させた。その後、トルエンと 1-ブタノールの 2 : 1 混合溶媒に溶かした 10 mM のアルミニウムブトキシド ( $Al(O-nBu)_3$ ) の溶液 (10 分間浸漬) とエタノールに溶かした 10 mg / ml のポリアクリル酸溶液とを用い、同様の薄膜形成操作を交互に 3 回繰り返して行い有機／金属酸化物複合薄膜をさらに逐次積層化させた。

【0119】表 13 には、実施例 10 の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化 ( $\Delta F$ ) を示した。

## 【0120】

## 【表 13】

30 40

表 1 3

	- $\Delta F$ (Hz)
0	0
Ti	22
PAA	96
Ti	170
PAA	241
Ti	307
PAA	400
Ti	482
PAA	598
Ti	688
PAA	806
Al	895
PAA	960
Al	1086
PAA	1177
Al	1342
PAA	1445

【0121】また、この実施例の振動数変化をグラフにして図 12 に示した。

【0122】さらにこの有機／金属酸化物複合薄膜は、ブラシで表面を強く磨耗しても全く剥がれないことが水晶発振子の振動数変化により確認された。

【0123】以上に示した実施例は、いずれもメルカブトエタノールで修飾した金属面上で複合薄膜を形成している。

50 【0124】しかしながら、本発明は、修飾により表面

に水酸基を有する金属表面に限定されない。例えば、様々な金属酸化物表面に本発明の方法を適用できることは、実施例において様々な金属酸化物表面に逐次積層化が可能なことからも既に実証済みである。また、実施例で示したような酸化物薄膜は、ポリビニルアルコールのような水酸基を有する有機高分子やカルボキシル基を有する有機高分子の表面でも製造可能なことが、別に確認されている。さらに、固体表面の水酸基やカルボキシル基との化学的吸着を基礎とする本発明の方法では、固体の形状に特に制限がないことは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

【図2】 実施例1の複合薄膜の反射赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図3】 実施例1の複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡による撮影像を示す図である。

【図4】 実施例2の複合薄膜の積層化に基づく水晶発

振子の振動数変化を示す図である。

【図5】 実施例3の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

【図6】 実施例4の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

【図7】 実施例5の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

【図8】 実施例6の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

【図9】 実施例7の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

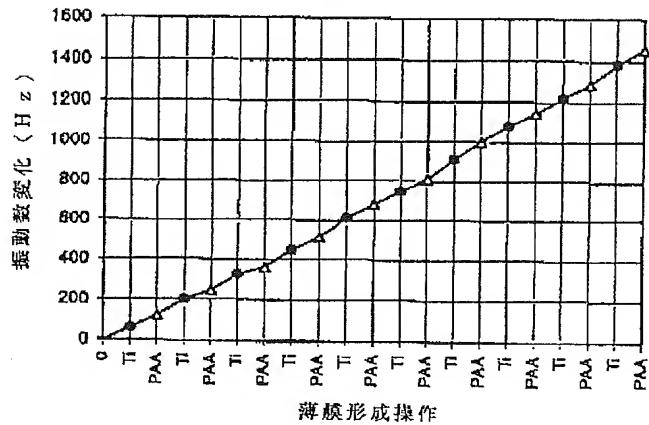
【図10】 実施例8の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

【図11】 実施例9の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

【図12】 実施例10の複合薄膜の積層化に基づく水晶発振子の振動数変化を示す図である。

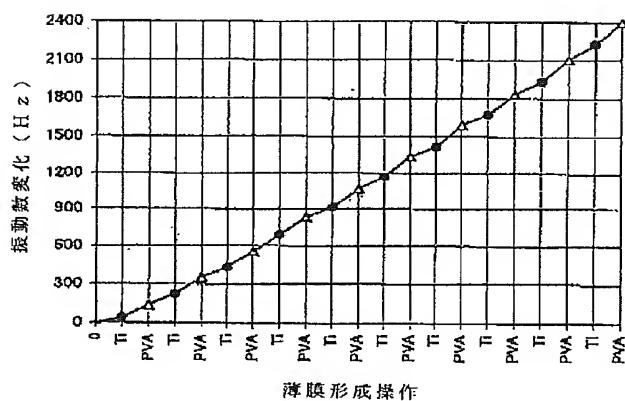
【図1】

図1



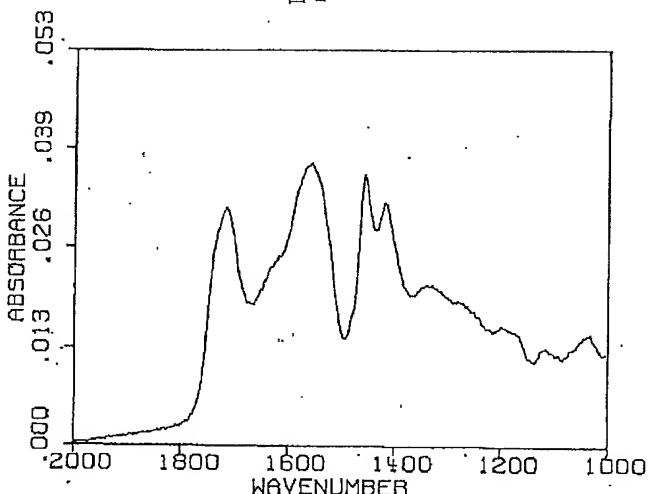
【図4】

図4



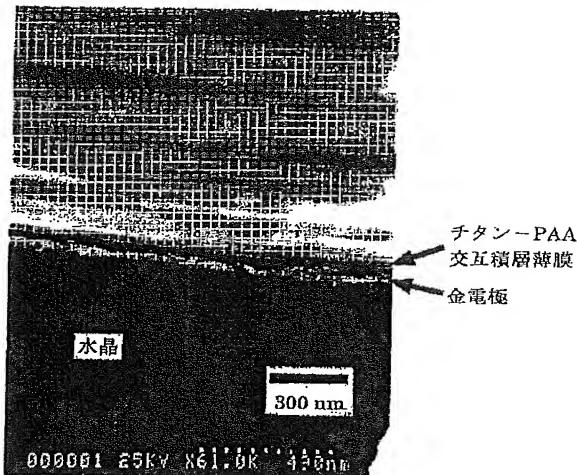
【図2】

図2



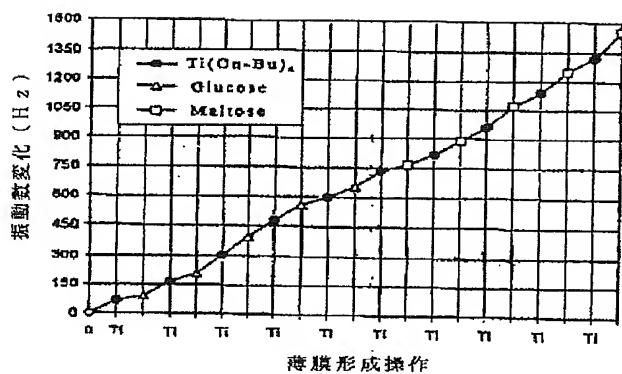
【図3】

図3



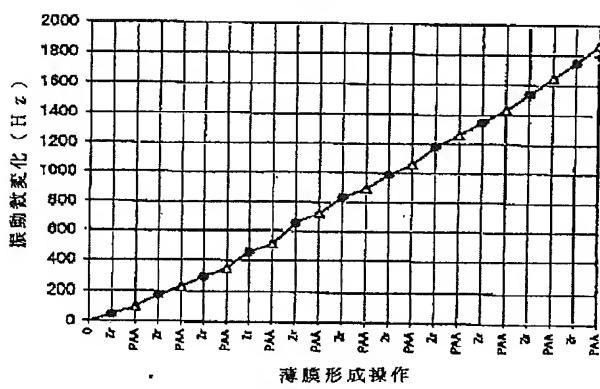
【図6】

図6



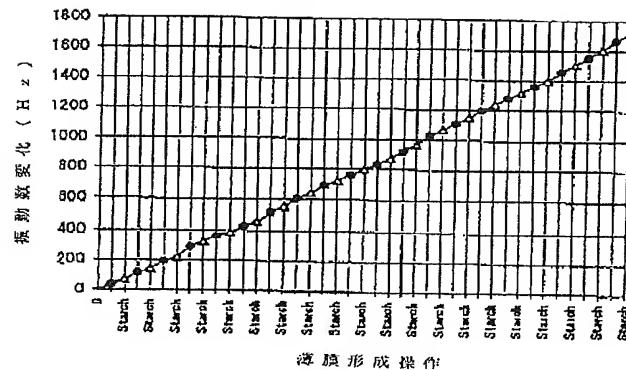
【図8】

図8



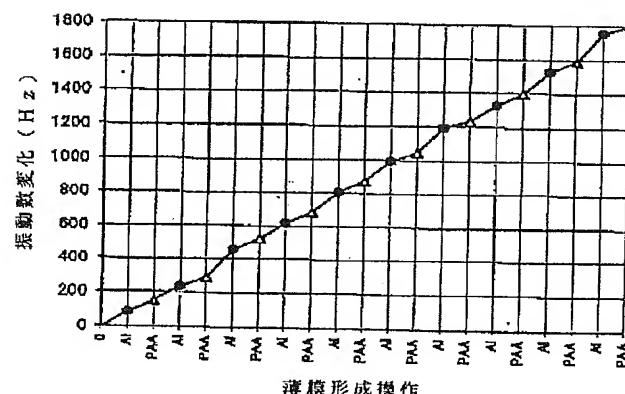
【図5】

図5



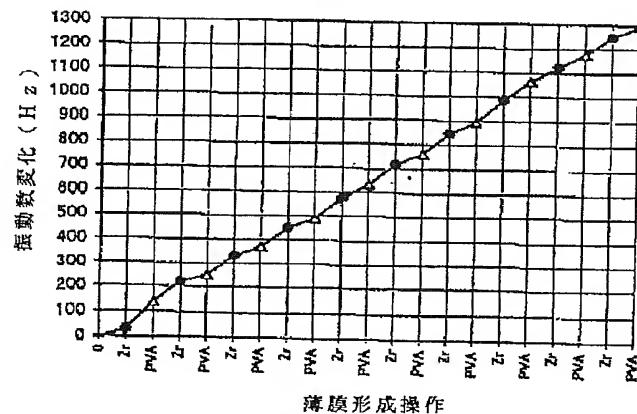
【図7】

図7



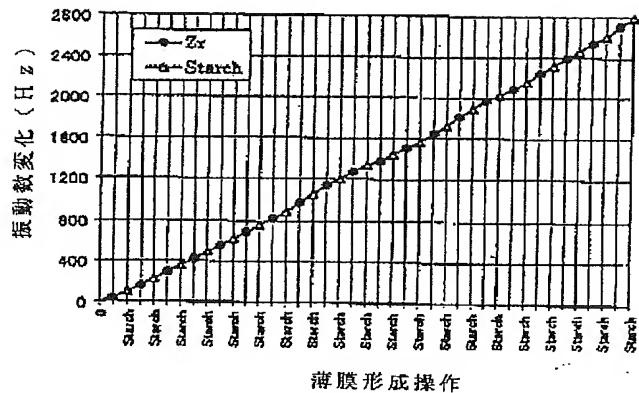
【図9】

図9



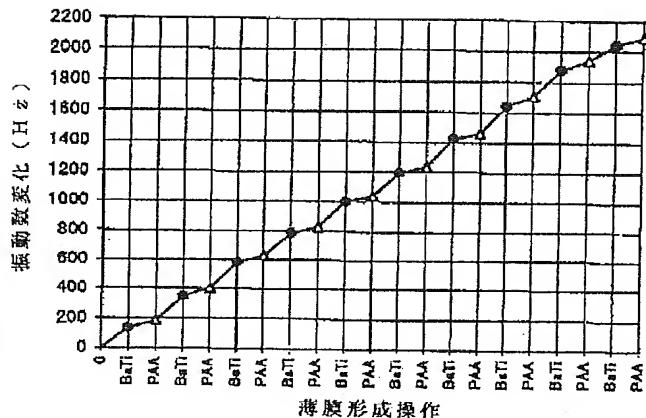
【図10】

図10



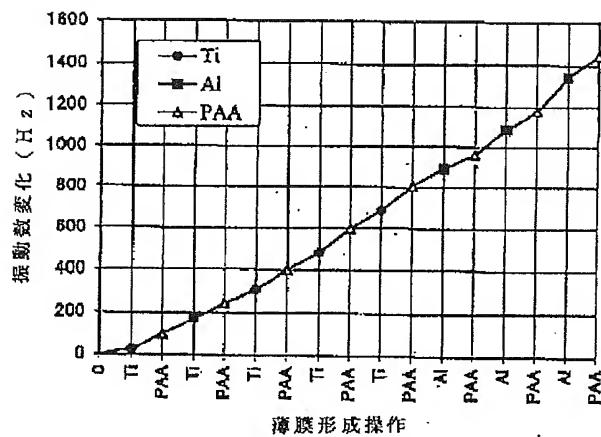
【図11】

図11



【図12】

図12



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>  
 G 0 2 B 1/10  
 // C 0 9 D 103/02  
 129/04  
 133/02  
 177/04  
 H 0 3 H 3/02

識別記号

F I  
 C 0 9 D 103/02  
 129/04  
 133/02  
 177/04  
 H 0 3 H 3/02  
 G 0 2 B 1/10

Z  
 B  
 Z